

- (19) 【発行国】日本国特許庁 (J P)  
 (12) 【公報種別】特許公報 (B 2)  
 (11) 【特許番号】第 2 6 2 1 6 6 2 号  
 (24) 【登録日】平成 9 年 (1 9 9 7) 4 月 4 日  
 (45) 【発行日】平成 9 年 (1 9 9 7) 6 月 1 8 日  
 (54) 【発明の名称】高白色度感熱記録材料の製造方法

(51) 【国際特許分類第 6 版】

B41M 5/26

【 F I 】

B41M 5/18 Z

101 C

111

【請求項の数】 1

【全頁数】 6

- (21) 【出願番号】特願平 2-409320  
 (22) 【出願日】平成 2 年 (1990) 12 月 28 日  
 (65) 【公開番号】特開平 4-270680  
 (43) 【公開日】平成 4 年 (1992) 9 月 28 日  
 (73) 【特許権者】

【識別番号】000122298

【氏名又は名称】王子製紙株式会社

【住所又は居所】東京都中央区銀座 4 丁目 7 番 5 号

(72) 【発明者】

【氏名】道川 浩平

【住所又は居所】東京都江東区東雲 1 丁目 10 番 6 号 王子製紙株式会社 商品研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】森田 康義

- (19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP) □ □  
 (12) [Kind of Document] Patent communique (B2)

(11) [Japanese Patent number] Second 621662

(24) [Register day] Heisei 9 year (1997) April 4 day

(45) [Publication Date] Heisei 9 year (1997) June 18 day

(54) [Title of Invention] production method of high whiteness heat sensitive recording material

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

B41M 5/26

[FI]

B41M 5/18 Z

101 C

111

[Number of Claims] 1

[Number of Pages in Document] 6

- (21) [Application Number] Patent application Hei 2 - 409320  
 (22) [Application Date] Heisei 2 year (1990) December 28 day  
 (65) [Publication Number] Japan Unexamined Patent Publication Hei 4-270680  
 (43) [Publication Date of Unexamined Application] Heisei 4 year (1992) September 28 day  
 (73) < Patent Right Holder >

[Applicant Code] 000122298

[Name] Oji Paper Co., Ltd.

[Address] Tokyo Chuo-ku Ginza 4 Chome 7- 5

(72) [Inventor]

[Name] Michikawa Kohei

[Address] The inside of Tokyo Koto-ku Shinonome 1 Chome 10-6 Oji Paper Co., Ltd. product research laboratory

(72) [Inventor]

[Name] Morita Yasuyoshi

【住所又は居所】東京都江東区東雲1丁目10番6号 王子製紙株式会社 商品研究所内

(74) 【代理人】

【弁護士】

【氏名又は名称】青木 朗 (外4名)

【審査官】山口 由木

(56) 【参考文献】

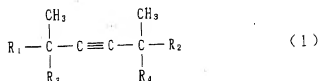
【文献】特開 昭61-92887 (JP, A)

【文献】特開 平2-92577 (JP, A)

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 実質的に無色の電子供与性発色性染料前駆体を含む染料分散液と、前記発色性染料前駆体と加熱下に接触反応してこれを発色させる電子受容性顔色化合物を含む顔色剤分散液とを含む感熱記録層用塗布液を調製し、この塗布液をシート状支持体の一面面に塗布乾燥して感熱記録層を形成することを含む感熱記録材料の製造方法において、前記染料分散液および顔色剤分散液の少なくとも一方の分散操作において、800～2000の重合度、および75～95%の鹸化度を有するポリビニルアルコールと、下記一般式(1)：

【化1】



【但し、上記(1)式において、R<sub>1</sub> および R<sub>2</sub> は、それぞれ互いに独立に、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、又は-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>基を表し、R<sub>3</sub> は、-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH、-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>OH、又は-OH基を表し、R<sub>4</sub> は、-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>OH、-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>OH、-OH基又は-CH<sub>3</sub>基を表し、nは、1～10の整数を表

[Address] The inside of Tokyo Koto-ku Shinonome 1 Chome 10-6 Oji Paper Co., Ltd. product research laboratory

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

[Name] Aoki Akira (Outside 4 persons)

[Examiner] Yamaguchi Yuboku

(56) < Cited Reference (s) >

[Reference] Japan Unexamined Patent Publication Sho 61-92887 (JP,A)

[Reference] Japan Unexamined Patent Publication Hei 2-92577 (JP,A)

(57) [Claim(s)]

[Claim 1] In the actual, the contact reaction doing in the dye dispersion liquid which includes the electron-donating chromophoric dye precursor of the colorless and the aforementioned chromophoric dye precursor under heating. This the coloration the paint solution for the heat sensitive recording layer which includes the developer dispersion liquid which includes the electron-receiving developing compound which is done is manufactured. The coating drying this paint solution in one surface of the sheet support. In the production method of the heat sensitive recording material which includes the fact that the heat sensitive recording layer is formed. In the aforementioned dye dispersion liquid and at least the dispersion operation of the one of the developer dispersion liquid, the degree of polymerization of the 800 to 2000, and the poly vinyl alcohol and the below-mentioned general formula, which possess the degree of saponification of the 75 to 95 % (1):

[Chemical Formula 1]

(However, with above-mentioned Formula (1), as for R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> each one mutually in independence, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> or -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> group displaying. As for R<sub>3</sub>, -(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH, -(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>OH. Or -OH group displaying. As for R<sub>4</sub>, -(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>OH, -(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>OH. -OH group or, CH<sub>3</sub> basis displaying. As for n,

し、そして $m$ は、1～10の整数を表す）で表される化合物とを含有する水性分散媒を用いて、当該分散液に含まれる固体粒子の平均粒径を0.7 $\mu$ m以下に調整することを持つこととする高白度感熱記録材料の製造方法。

# [発明の詳細な説明]

## [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、高白度感熱記録材料の製造方法に関するものである。さらに詳しく述べるならば、本発明は、白度が高く、かつ記録感度の優れた感熱記録材料を製造する方法に関するものである。

## [0002]

【従来の技術】感熱記録方式は、単に加熱するだけで発色画像が得られ、またこの記録装置を比較的簡単にコンパクトなものにすることができるなどの利点を有し、この利点が高く評価され、各種情報記録方式として広範囲に利用されてきた。

【0003】特に近年、感熱記録方式を用いる感熱ファクシミリ、感熱プリンターの装置の改良が進み、従来は困難とされていた高速記録が可能となっている。このような機器の高速化に伴い、それに使用される感熱記録材料にも記録感度の一層の向上が要求され、これに関する多くの提案がなされている。

【0004】このような感熱記録材料としては、紙、プラスチックフィルム、又は合成紙などからなる支持体上に、結着剤および熱発色性物質を主成分とする感熱記録層を、単層として、又は複層として形成したものが一般に使用される。

【0005】このような構成を有する感熱記録材料の記録感度向上のために、従来1)低融点熱可塑性物質の添加、2)表面の平滑性の向上、および3)発色成分の増量などの工夫がなされてきたが、これらの手段はいずれも、感熱記録層中の溶融成分のサーマルヘッドへの付着を増大し、印字障害を起こすなどの欠点を有するものであった。

integer of 1 to 10 displaying. And as for the  $m$ , the integer of the 1 to 10 is displayed) with making use of the aqueous dispersion medium which contains with the compound which is displayed. It designates that the average particle diameter of the solid particle which is included in the this dispersion liquid is adjusted the 0.7  $\mu$ m or less as feature, the production method of the high whiteness heat sensitive recording material.

# [Description of the Invention]

## [0001]

[Field of Industrial Application] This invention is something regarding the production method of the high whiteness heat sensitive recording material. Furthermore you express in detail, it is, as for this invention, the degree of whiteness is high, it is something regarding the method which produces the heat sensitive recording material where at the same time the recording sensitivity is superior.

## [0002]

[Technological Background] As for heat sensitive recording method, it possesses the benefit that being able to obtain the coloration image, in addition it can just heat simply designate this recording equipment relatively simple as compact ones, this benefit is appraised highly, is utilized in the broad range as various information recording method.

[0003] Especially, recently, improvement of the equipment of the heat sensitive facsimile and the heat sensitive printer which use the heat sensitive recording method advances, as for the conventional the high speed recording which is made difficult has become possible. Attendant upon the acceleration of this kind of equipment, improvement of the more of the recording sensitivity is required by also the heat sensitive recording material which is used for that, regards this many propositions have done.

[0004] As this kind of heat sensitive recording material. On the support which consists of the paper, the plastic film or the synthetic paper or the like, those which it formed with the heat sensitive recording layer which designates the adhesive and the thermally chromophoric substance as the main component as a unit layer or as the multiple layers are generally used.

[0005] for recording sensitivity improvement of the heat sensitive recording material which possesses this kind of constitution, The conventionally, 1) addition of the low melting point fusible substance and the 2) improvement of the smoothness of the surface, and the 3) you did the contrivance of the increasing in quantity of the coloration component or the like, but it was something which possesses the deficiency of where these means in each case, increase the deposition to the thermal head of the melt component in the heat sensitive recording layer cause the printing damage.

【0006】そこで、このような欠点を解消するために、発色成分量を増量せずに記録感度を向上する手段として、塩基性染料粒子の平均粒径を $2.0 \mu\text{m}$ 以下にすることが提案されている。(例えば特開昭57-47693号公報)。

【0007】一般に発色成分の微粒子化(特に平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$ 以下)によって記録感度は飛躍的に向上するが、しかし、分散物の色が濃くなり、それを使用した記録紙の白色度が極度に低下し、このため記録紙としての実用価値を失うなどの不都合を生ずる。

【0008】このような発色成分の微粒子化による記録紙の白色度低下を防ぐ方法として、分散温度を高めるという提案もなされている(特開昭54-98253号公報)が、しかし、この方法には、分散物の凝集を誘発しやすいという欠点があり実用的ではなかった。

【0009】又、上記以外の方法として、塗液中にアミン類を添加する方法(特開昭48-101943号公報)、塗液のpHをアルカリ域に保つ方法(特開昭49-11141号公報)、塩基性無機顔料を添加する方法(特開昭49-90142号公報)、およびアセチレンアルコール、又はアセチレンジクロールを添加する方法(特開昭58-34307号公報)などが提案されている。しかし、これらの方法はいずれも、被分散物の平均粒径が $0.7 \mu\text{m}$ 以下の微粒子になると、記録紙の白色度低下防止にはあまり効果的ではない。又、上記に述べたような方法で、記録紙の白色度がある程度まで向上したとしても、発色成分の微粒子化を進めた場合、感熱記録層塗布後のカレンダー処理において圧発色が発生して白色度が低下するという欠点があった。

【0010】上記のように、発色成分の微粒子化による白色度低下、カレンダー処理での圧発色の起こる理由は下記のように考えられる。すなわち、発色性染料前駆体や電子受容性顔色化合物の分散液を調製する際、最初数百 $\mu\text{m}$ の粒径を有する粗粒子をサンドグラインダー、アトライター、ボールミル又はコボールミル等の各種湿式分散機により、粒径 $1 \mu\text{m}$ 以下に粉砕する。この粉砕工程により形成される被分散物の新しい界面は高い反応性を有しているため、感熱染料の調製の際に、発色性染料前駆体と電子受容性

【0006】 Then, in order to remove this kind of deficiency, without increasing in quantity the coloration component quantity what designates the average particle diameter of the basic dye particle as the  $2.0 \mu\text{m}$  or less recording the sensitivity as the means which improves, is proposed. (for example Japan Unexamined Patent Publication Showa 57-47693 number disclosure) .

【0007】 Generally the recording sensitivity improves rapidly with the making fine particles (Especially average particle diameter  $0.7 \mu\text{m}$  or less) of the thermal coloring component . But, the color of the dispersion becomes the black, inconvenience of the degree of whiteness of the recording paper which uses that decreases to the polarity or the like , because of this loses the practical value as the recording paper is caused.

【0008】 Also the proposition that has done, it raises the dispersed temperature, as the method which prevents the degree of whiteness decrease of the recording paper with the making fine particles of this kind of coloration component , ( Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-98253 number disclosure ) . But, there was a deficiency that in this method is easy to induce the coagulation of the dispersion and, it was not practical.

【0009】 As the method other than also, description above, the method which adds the amines in the coating liquid ( Japan Unexamined Patent Publication Showa 48- 10 1943 number disclosure ) . The method which maintains the pH of the coating liquid at the alkali region ( Japan Unexamined Patent Publication Showa 49-11141 disclosure ) . The method which adds the basic inorganic pigment ( Japan Unexamined Patent Publication Showa 49-90142 disclosure ) . And the method ( Japan Examined Patent Publication Sho 58-34307 disclosure ) or the like which adds the acetylene alcohol or the acetylene glycol is proposed. But, these method when the average particle diameter of the substance being dispersed becomes the fine particle of the  $0.7 \mu\text{m}$  or less excessively, are not effective in the degree of whiteness decrease prevention of the recording paper . With the kind of method which is expressed on also, description above, assuming, that it could improve to the certain extent , when it advanced the making fine particles of the coloration component , the pressure coloring generating the degree of whiteness of the recording paper in the calendaring after the heat sensitive recording layer coating, there was a deficiency that the degree of whiteness decreases.

【0010】 As description above, the reason where the pressure coloring with degree of whiteness decrease and the calendaring due to the making fine particles of the coloration component happens is thought as description below. The occasion where the dispersion liquid of the namely, chromophoric dye precursor and the electron-receiving developing compound is manufactured, the grinding it does in the particle diameter  $1 \mu\text{m}$  or less first the coarse particle which possesses the particle diameter of the several hundred  $\mu\text{m}$  , of the sand grinder, the attritor with

顔色剤分散液とを混合すると、両者は互に反応して発色し、特に分散物の平均粒径を $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下にするとその発色は激しくなり白色度を極度に低下させるのである。

【0011】又、感熱記録層塗布後にこれにカレンダー処理を施すと、感熱記録層が圧力変形し、この際染料と顔色剤の接触が起こり、特に微粒子化が進んでいると、両者の粒子の接触点の数が増加し、このために、圧発色が発生する。

【0012】このような問題を解決するために、水溶性高分子物質を分散液に添加し、粉碎時に被分散物に形成された活性な界面を封鎖するという方法が提案されている（特開昭54-70056号公報、特公昭45-14039号公報、および特開昭48-17344号公報）。

【0013】しかしこのような水溶性樹脂単独の添加のみではその効果が弱く、特に $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下の平均粒径微粒子化された発色成分粒子に対しては十分な反応抑制効果は認められない。

【0014】従来、このような水溶性樹脂として、ポリビニルアルコールが一般に使用されているが、使用されるポリビニルアルコールとしては、平均重合度500以下のものに限定されていた。

【0015】すなわち、上記方法において、ポリビニルアルコールの平均重合度が500より大きくなると、分散液の粘度が増加し、かつ分散工程における微粒子化の効率が著しく低下するためである。しかし、重合度500以下のポリビニルアルコールを用いると、上述のように、粉碎時に被分散物に形成された活性な界面を封鎖する効果が十分でなく、特に発色成分粒子を平均粒径 $0.7\text{ }\mu\text{m}$ 以下に微粒子化した場合、得られる感熱記録層のカレンダー処理による圧発色は避け得ないものとなっていた。

【0016】

various wet type dispersing machine of the ball mill or the Coball mill etc. The interface where the substance being dispersed which is formed by this grinding step is new, because it has possessed the high reactivity, when the case of manufacturing the heat sensitive paint, it mixes with the chromophoric dye precursor and the electron accepting developer dispersion liquid reacting each other for the coloration. Especially, when the average particle diameter of the dispersion is designated as the  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  or less, the coloration becomes extreme, the degree of whiteness decreases to the polarity.

[0011] When after the also, heat sensitive recording layer coating, the calendaring is administered to this, the heat sensitive recording layer does the pressure deformation. In this case contact of dye and developer happening. Especially, when the making fine particles is advanced, the quantity of contact point of the particle of the both increases, because of this, the pressure coloring occurs.

[0012] In order to solve this kind of problem, the water soluble polymer substance is added to the dispersion liquid. The method that is proposed, the capped chain does the active interface which was formed to the substance being dispersed at the time of the grinding (Japan Unexamined Patent Publication Showa 54-70056 disclosure, Japan Examined Patent Publication Sho 45-14039 disclosure, and Japan Unexamined Patent Publication Showa 48-17344 number disclosure).

[0013] But with only addition of this kind of water soluble resin alone the effect is weak, the sufficient reaction-suppressing effect is not recognized the average particle diameter making fine particles of the especially  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  or less vis-a-vis the coloration component particle is done.

[0014] As the conventional and this kind of water soluble resin, the poly vinyl alcohol is used generally, but it was limited to those of the average degree of polymerization 500 or below as the poly vinyl alcohol is used.

[0015] In the namely, above-mentioned method, when the average degree of polymerization of the poly vinyl alcohol becomes larger than the 500, is because the efficiency of the making fine particles where the viscosity of the dispersion liquid increases at the same time in the dispersed step decreases considerably. But, when the poly vinyl alcohol of the degree of polymerization 500 or below is used, the above-mentioned way, the effect which the active interface which was formed to the substance being dispersed at the time of the grinding the capped chain is done not to be a fully. Especially when the making fine particles it does the coloration component particle in the average particle diameter  $0.7\text{ }\mu\text{m}$  or less, the pressure coloring due to the calendaring of the heat sensitive recording layer which is obtained had become something which it can not be avoided.

[0016]

【発明が解決しようとする課題】上述のように、従来の感熱記録材料用塗布液の製造方法においては、発色成分粒子を微粒子化するため分散操作を強化すると特に発色成分粒子の平均粒径を0.7 μm以下にすると、得られる記録紙の白色度の低下や、カレンダー処理における圧発色が発生するという問題点があった。本発明は、上記の問題点を解消し、高い記録感度を有し、連続記録性に優れた高品質の感熱記録材料を安定して製造し得る方法を提供しようとするものである。

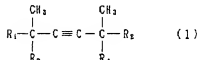
【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、染料分散液、および/又は顔色剤分散液の調製の際に、800～2000の重合度、および75～95%の鹸化度を有するポリビニルアルコールとともに特定のアセチレン性不飽和化合物を含む分散媒を使用することによって、前記問題点の解決に成功したものである。

【0018】すなわち、本発明の高白色度感熱記録材料の製造方法は、実質的に無色の電子供与性発色性染料前駆体を含む染料分散液と、前記発色性染料前駆体と加熱下に接触反応してこれを発色させる電子受容性顔色性化合物を含む顔色剤分散液とを含む感熱記録層用塗布液を調製し、この塗布液をシート状支持体の一面に塗布乾燥して感熱記録層を形成することを含む感熱記録材料の製造方法において、前記染料分散液および顔色剤分散液の少なくとも一方の分散操作において、800～2000の重合度、および75～95%の鹸化度を有するポリビニルアルコールと、下記一般式(1)：

【0019】

【化2】

【0020】(但し、上記(1)式において、R<sub>1</sub> および

[Problems to be Solved by the Invention] Above-mentioned way, with production method of paint solution for conventional heat sensitive recording material. In order the making fine particles to do the coloration component particle, when the dispersion operation is strengthened, when the average particle diameter of the especially coloration component particle is designated as the 0.7 μm or less, there was a problem that the pressure coloring in the decrease and the calendaring of the degree of whiteness of the recording paper which is obtained occurs. It is something which this invention, stabilizing the heat sensitive recording material of the high quality which is superior in the continuous recording property, tries will cancel the above-mentioned problem, will possess the high recording sensitivity, to offer the method which it can produce.

【0017】

[Means to Solve the Problems] This invention, the case of manufacturing the dye dispersion liquid, and the developer dispersion liquid, is something which succeeds in the solution of the aforementioned problem with the degree of polymerization of the 800 to 2000, and the poly vinyl alcohol which possesses the degree of saponification of the 75 to 95 %, by using the dispersion medium which includes the specific acetylenically unsaturated compound.

【0018】As for production method of high whiteness heat sensitive recording material of main invention of namely. In the actual sense, with the developer dispersion liquid which includes the electron-receiving developing compound which includes the dye dispersion liquid which includes the electron-donating chromophoric dye precursor of the colorless and the aforementioned chromophoric dye precursor and the contact reaction doing under heating, this coloration is done it manufactures the paint solution for the heat sensitive recording layer. The coating drying this paint solution in one surface of the sheet support, in the production method of the heat sensitive recording material which includes the fact that it forms the heat sensitive recording layer. In the aforementioned dye dispersion liquid and at least the dispersion operation of the one of the developer dispersion liquid, the degree of polymerization of the 800 to 2000, and the poly vinyl alcohol and the below-mentioned general formula which possess the degree of saponification of the 75 to 95 % (1):

【0019】

【Chemical Formula 2】

【0020】(However, in the above-mentioned Formula (1), as for

R<sub>2</sub> は、それぞれ互いに独立に、-CH<sub>3</sub>、-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>、又は-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>基を表し、R<sub>3</sub> は、-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH、-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>OH、又は-OH基を表し、R<sub>4</sub> は、-(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>OH、-(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>OH、-OH基、又は-OH基を表し、nは、1~10の整数を表し、そしてmは、1~10の整数を表す]で表される化合物とを含有する水性分散液を用いて、当該分散液に含まれる固体粒子の平均粒径を0.7 μm以下に調整することを特徴とするものである。

[0021] 本発明者らは、熱転写材料の高感度化のために染料及び顔色剤を、それぞれの平均粒径が0.7 μm以下になるまで微粒子化する場合には、それを使用して得られる記録紙に発生する白色度の低下や、カレンダー処理による圧発色といった問題を解決するため、分散液中に含有させる水溶性高分子材料にどのようなものを使用することが有効であるかについて鋭意研究を行った。

[0022] その結果、重合度 800~2000、鹸化度75~95%の高重合度ポリビニルアルコールを分散液中に含有させることにより、分散液中に含まれる固体粒子の平均粒径を0.7 μm以下に小さくしても、記録紙の白色度低下及びカレンダー処理による圧発色を極めて有効に防止できることを見出した。又、従来、このような高重合度のポリビニルアルコールを使用した場合、分散液の増粘や分散効率の低下といった問題点があったが、前記一般式(1)に示される化合物を同時に添加することにより、これらの問題点も解消できることを見出した。

[0023]

[作用] 本発明方法に使用されるポリビニルアルコールとしては、無変性のもので十分な効果が期待できるが、ブチル変性、スルホン変性、又はカルボキシ変性したポリビニルアルコールを使用しても、白色度低下防止、カレンダー処理による圧発色防止に対して同様の効果が得られる。

[0024] 本発明方法に用いられるポリビニルアルコールの重合度は800~2000、鹸化度は75~95%である。重合度が800未満の場合、微粒子化された染料あるいは顔色剤微粒子の界面封鎖効果が不十分になり、固体粒子の平均粒径を0.7 μmにしたとき、白色度低下防止および圧発色

the R<sub>1</sub> and the R<sub>2</sub>, each one mutually in independence, the -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, or the -C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> group displaying. As for R<sub>3</sub>, -(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH, -(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>n</sub>OH, or -OH group displaying. As for R<sub>4</sub>, -(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>OH, -(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>m</sub>OH, -OH group, or CH<sub>3</sub> basis displaying. As for n, integer of 1 to 10 displaying. And the m is something which designates that the average particle diameter of the solid particle which is included in the this dispersion liquid the integer of the 1 to 10 is displayed with making use of the aqueous dispersion medium which contains with the compound which is displayed, is adjusted the 0.7 μm or less as feature.

[0021] As for this inventors, until because of the increasing sensitivity of the heat sensitive recording material, the dye and the developer, the respective average particle diameter becomes the 0.7 μm or less, the making fine particles when it does. Using that, in order to solve the problem such as the pressure coloring due to the decrease and the calendaring of the degree of whiteness which occurs in the recording paper which can, concerning whether it is effective to use which kind of ones for the water soluble polymer material which it contains in the dispersion medium, it did the diligent research.

[0022] Making the average particle diameter of the solid particle which is included in the dispersion liquid the result, by containing the high degree of polymerization poly vinyl alcohol of the degree of polymerization 800 to 2000 and the degree of saponification 75 to 95 % in the dispersion medium, small in the 0.7 μm or less, it started to be to look at that quite it can prevent the pressure coloring due to the degree of whiteness decrease and the calendaring of the recording paper effectively. When the poly vinyl alcohol of the also, conventional and this kind of high degree of polymerization is used, there was a problem such as the increased viscosity of the dispersion liquid and decrease of the dispersion efficiency, but it started to be to look at that it can also remove these problem by adding the compound which is shown in the aforementioned general formula (1) to the same time.

[0023]

[Work or Operations of the Invention] You can expect the sufficient effect even with those of the unmodified as the poly vinyl alcohol which is used for this invention method. The butyl modification, the sulfonyl modification or using the poly vinyl alcohol which the carboxyl modification is done, you can obtain the similar effect vis-a-vis the pressure coloration prevention due to the degree of whiteness decrease prevention and the calendaring.

[0024] As for the degree of polymerization of the poly vinyl alcohol which is used for this invention method as for the 800 to 2000 and the degree of saponification it is a 75 to 95 %. When the degree of polymerization is under the 800, the interface capped chain effect of the dye or the developer fine

防止に十分な効果が得られない。また、重合度が2000より高い場合は、分散液の粘度が高くなりすぎ、微粒子化の効率が低下し、更に、分散液の固形分濃度を高くできないなどの問題が発生するので好ましくない。

【0025】酸化度が75～95%の範囲外にある場合、分散液の凝集や、微粒子化の効率の低下を生じ、好ましくない。

【0026】本発明方法において、水性分散媒中に含まれるポリビニルアルコールの量は、被分散物、すなわち染料、あるいは顔料の重量に対して1～50重量%であることが好ましく、より好ましくは2～30重量%である。又、一般式(1)で示されるアセチレン性不飽和化合物の添加量は、0.01～5重量%であることが好ましく、より好ましくは、0.1～1重量%である。

【0027】一般式(1)で示されるアセチレン性不飽和化合物は、例えば2, 4, 7-ノリタメチル-5-デシン-4, 7-ジオールのエチレンオキシド付加物、および2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオールのエチレンオキシド付加物などから選択することができる。

【0028】本発明方法に用いられる発色性染料前駆体としては、一般の感圧記録紙、感熱記録紙等に用いられているものであれば特に制限されない。具体的な例を上げれば(1)トリアリールメタン系化合物、例えば3, 3'-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタル・バイオレット・ラクトン)、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3'-ビス(9-エチルカルbazol-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、および3, 3'-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、など。

【0029】(2)ジフェニルメタン系化合物、例えば4, 4'-ビス-ジメチルアミノベンズヒドリンベンジルエーテル、N-ハロフェニルロイコオウラミン、およびN-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオウラミンなど。

【0030】(3)キサンテン系化合物、例えば、ロダミンB-アニリノラクトム、3-ジエチルアミノ-7-ベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ブ

tylamine compound, for example 4,4'-bis-diethylamino benzhydryn benzyl ether, N-halophenyl leuco auramine, and N-2,4,5-trichlorophenyl leuco auramine or the like:

【0025】When the degree of saponification is outside the range of the 75 to 95 %, it causes the coagulation of the dispersion liquid, and the decrease of the efficiency of the making fine particles is not desirable.

【0026】In this invention method, as for the quantity of the polyvinyl alcohol which is included in the aqueous dispersion medium. Vis-a-vis the weight of the substance being dispersed namely the dye or the developer, it is desirable to be a 1 to 50 weight %, it is a more preferably a 2 to 30 weight %. As for the addition quantity of the acetylenically unsaturated compound which is shown with the also, general formula (1), it is desirable to be a 0.01 to 5 weight %, it is a more preferably, a 0.1 to 1 weight %.

【0027】To select from the ethylene oxide addition product of the for example 2,4,7,9-tetramethyl-5-crope-4,7-diol, and the ethylene oxide addition product or the like of the 2,5-di methyl-3-hexyne-2,5-diol it is possible the acetylenically unsaturated compound which is shown with the general formula (1).

【0028】If it is something which is used for the general pressure-sensitive recording paper and the heat sensitive recording paper etc as the chromophoric dye precursor which is used for this invention method, especially it is not restricted. If it increases the concrete example, the (1) triaryl methane compound, the for example 3,3'-bis (p-di methylamino phenyl) -6-di methylamino phthalide (crystal violet lactone), the 3-(p-di methylamino phenyl) -3-(1,2-di methyl indole -3-yl) phthalide, the 3-(p-di methylamino phenyl) -3-(2-phenyl indole -3-yl) phthalide, the 3,3'-bis - (9-ethyl carbazole -3-yl) -5-di methylamino phthalide, and the 3,3'-bis - (2-phenyl indole -3-yl) -5-di methylamino phthalide, the or the like:

【0029】(2) Diphenylmethane type compound, for example 4,4'-bis-diethylamino benzhydryn benzyl ether, N-halophenyl leuco auramine, and N-2,4,5-trichlorophenyl leuco auramine or the like:

【0030】(3) Xanthene compound, for example, Rhodamine B-anilinolactam, 3-diethyl amino-7-di benzylamino fluoran, 3-diethyl amino-7-butyl amino fluoran and 3-diethyl amino-7-(2-butyl



チルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ビベリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-エチルトリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-シクロヘキシル-メチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-( $\beta$ -エトキシエチル)アミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-( $\gamma$ -クロロプロピル)アミノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)-6-メチル-7-フェニルアミノフルオラン、および3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオランなど；

[0031] (4) チアジン系化合物、例えば、ベンゾイルロイコメチレンブルー、およびp-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルーなど；

[0032] (5) スピロ系化合物、例えば、3-メチル-スピロジナフトピラン、3-エチル-スピロジナフトピラン、3-ベンジル-スピロジナフトピラン、および3-メチルナフト-3-(3-メトキシベンゾ)-スピロピラン、などがあり、これらは、単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。これらの染料前駆体は、記録材料の用途及び希望する特性により適宜選択使用される。

[0033] 本発明方法に使用される顔色剤としては、フェノール誘導体、芳香族カルボン酸誘導体が好ましく、特に、ビスフェノール類が好ましい。具体的には、フェノール類として、p-オクチルフェニル、p-tert-ブチルフェニル、p-フェニルフェニル、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ペンタン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1,1-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-2-エチルヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン、およびジヒドロキシフェニルエーテルなどがあげられる。

[0034] また芳香族カルボン酸誘導体としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸ブチル、3,5-ジ-tert-ブチルサリチル酸、および3,5-ジ- $\alpha$ -メチルベンジルサリチル酸並びに、上記カルボン酸の多価金属塩などがあげられる。

[0035] 染料及び顔色剤粒子の分散にあたってはボールミル、アトライター、サンドグラインダー等の粉砕機を用いる。

[0036] 得られた染料及び顔色剤の分散液は互に混合され、これに所望に応じて無機顔料、ワックス類、高級脂肪酸アミド、金属セッケン、増感剤さらに必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤、又はラテックス系バインダーなどを加えて感熱記録層用塗布液を調製する。

chloro anilino) fluoran, 3-di ethyl amino -6- methyl- 7- anilino fluoran, 3- piperidino -6- methyl- 7- anilino fluoran, 3- ethyl -tolyl amino -6- methyl- 7- anilino fluoran, 3- cyclohexyl -methyldamino -6- methyl- 7- anilino fluoran and 3-di ethyl amino -6- chloro -7- ( $\beta$ - ethoxy ethyl ) amino fluoran, 3-di ethyl amino -6- chloro -7- ( $\gamma$  -chloro propyl ) amino fluoran, 3- (N-ethyl -N- isomyl ) -6- methyl- 7- phenyl amino fluoran, and 3-di butyl amino -6- methyl- 7- anilino fluoran or the like ;

[0031] (4) Thiazine compound, for example, benzoyl leuco methylene blue, and p- nitrobenzoyl leuco methylene blue or the like ;

[0032] (5) The spiro compound, the for example, the 3- methyl- spiro -di naphtho pyran, the 3- ethyl - spiro -di naphtho pyran, the 3- benzyl spiro -di naphtho pyran, and the 3- methyl naphtho - (3- methoxy - benzo ) - spiro pyran, there is a or the like, these with the alone, are used or as the mixture of the 2 kinds or more. These paint precursor appropriately are selected are used by the application of the recording material and the characteristic which is desired.

[0033] The phenol derivative and the aromatic carboxylic acid derivative are desirable as the developer which is used for this invention method, especially, the bisphenols is desirable. Concretely, the p- octyl phenol, the p- tert-butyl phenol, the p- phenyl phenol and the 1,1- bis (p- hydroxyphenyl ) propane, the 2,2- bis (p- hydroxyphenyl ) propane, the 1,1- bis (p- hydroxyphenyl ) pentane, the 1,1- bis (p- hydroxyphenyl ) hexane, the 2,2- bis (p- hydroxyphenyl ) hexane, the 1,1- bis (p- hydroxyphenyl ) -2- ethyl - hexane, it can increase the 2,2- bis (4- hydroxy -3,5- di chlorophenyl ) propane, and the dihydroxy biphenyl ether or the like as the phenols .

[0034] In addition you can list the polyvalent metal salt or the like of the p-hydroxybenzoic acid, the ethyl p-hydroxybenzoate, the butyl p-hydroxybenzoate, the 3,5- di - tert-butyl salicylic acid, and the 3,5- di -  $\alpha$ - methylbenzyl salicylic acid and the above-mentioned carboxylic acid as the aromatic carboxylic acid derivative .

[0035] The mill of the ball mill, the attritor and the sand grinder etc is used at the time of the dispersion of the dye and the developer particle .

[0036] The dispersion liquid of the dye and the developer which are obtained is mixed each other. According to desire the paint solution for the heat sensitive recording layer is manufactured in this including the ultraviolet absorber, the antioxidant or the latex binder or the like the inorganic pigment, the waxes, the higher fatty acid amide, the metal soap

【0037】上記の添加剤は、分散装置の際に加えても何ら差つかない。塗布液はシート状支持体の一表面上に  $3 \sim 8 \text{ g/m}^2$  (乾燥重量) となるように塗布され、常法により乾燥され、それによって感熱記録層が形成される。

【0038】感熱記録層に含まれるワックス類としては、パラフィンワックス、カルナバロワックス、マイクロクリスタリンワックス、ポリエチレンワックスの他、高級脂肪酸アミド (例えば、ステアリン酸アミド)、エチレンビスステアロアミド、および高級脂肪酸エステル等があげられる。

【0039】金属石ケンとしては、高級脂肪酸多価金属塩、即ち、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸カルシウム、およびオレイン酸亜鉛等があげられる。

【0040】無機顔料としては、カオリン、焼成カオリンタルク、ろう土、ケイソウ土、炭酸カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マグネシウム、酸化チタン、および炭酸バリウム、があげられる。

【0041】増感剤としては、p-ベンジルビフェニル、ジベンジルテレフタレート、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸フェニル、シュウ酸ジベンジル、アジピン酸ジ- $\alpha$ -クロルベンジル、1, 2-ジ (3-メチルフェノキシ) エタン、およびシュウ酸ジ- $\alpha$ -クロルベンジルなどがあげられる。

【0042】感熱記録層を形成する方法としては、エアナイフ法、ブレード法、グラビア法、ロールコート法、スプレー法、ディップ法、バー法、エクストルージョン法などの公知塗布方法のいずれも利用可能である。

【0043】本発明方法において感熱記録材料の支持体材料には特別の限定はない。例えば、紙、合成繊維紙、合成樹脂フィルム等を適宜使用することができる。一般には紙を用いることが好ましい。

【0044】

【実施例】実施例によって本発明をさらに説明する。

【0045】実施例1 (イ) 下記の工程により感熱記録層形成用塗布液を調製した。

染料前駆体分散液の調製

and the sensitizer, furthermore according to need.

[0037] The above-mentioned additive what does not become inconvenient in addition to the case of the dispersion equipment. The paint solution is done, in order the  $3$  to  $8 \text{ g/m}^2$  (dried weight) to become on one surface of the sheet support, the coating is dried by the conventional method, the heat sensitive recording layer is formed with that.

[0038] Other than the paraffin wax, the carnauba wax, the microcrystalline wax and the polyethylene wax, the higher fatty acid amide (for example and stearic acid amide), you can list the ethylene bis stearamide, and the higher fatty acid ester etc as the waxes which is included in the heat sensitive recording layer.

[0039] As the metal soap, you can list the higher fatty acid polyvalent metal salt namely the zinc stearate, the aluminum stearate, the calcium stearate, and the zinc oleate etc.

[0040] As the inorganic pigment, the kaolin, the calcined kaolin talc, the pyrophyllite, the diatomaceous earth, the calcium carbonate, the aluminum hydroxide, the magnesium hydroxide, the magnesium, the titanium dioxide, and the barium carbonate, is listed.

[0041] As the sensitizer, you can list the p-benzyl biphenyl, the dibenzyl terephthalate, the phenyl 1-hydroxy-2-naphthoate, the dibenzyl oxalate, the di-o-chlorobenzyl adipate, the 1,2-di (3-methyl phenoxy) ethane, and the di-p-chlorobenzyl oxalate or the like.

[0042] As the method which forms the heat sensitive recording layer. In each case of the public knowledge coating method of the air knife method, the blade method, the gravure method, the roll coating method, the spray method, the dip method, the bar method and the extrusion method or the like it is utilization possible.

[0043] There is not extraordinary limitation in the support material of the heat sensitive recording material in this invention method. It can use the for example, the paper, the synthetic fiber paper and the synthetic resin film etc appropriately. Generally it is desirable to use the paper.

[0044]

[Working Example(s)] This invention furthermore is explained with the Working Example.

[0045] The heat sensitive recording layer forming paint solution was manufactured with the Working Example 1 (a) below-mentioned step.

(i). Manufacturing the dye precursor dispersion liquid

成分  
量(重量部)  
3 - (N-エチル-N-イソアミルアミノ-  
20

6-メチル-7-アニリノフルオラン

ポリビニルアルコール10%液  
10

(重合度1000、鹸化度90%)

オレフィンY (商標、一般式(1)において  
0.05

$R_1, R_2 = CH_3, R_3, R_4 = OH$

の化合物、日信化学工業(株)製

水  
70

上記組成物を縦型サンドミル(五十嵐機械製造社製サンド  
グラインダー)に装入し、これに分散メディアとして直径  
1.2 mmのガラスビーズを用いて分散微細化操作を30分間施  
し、それに引き続き、上記組成物を横型サンドミル(五十嵐  
機械製造社製ウルトラビスミル)に装入し、これに分散メ  
ディアとして直径0.6 mmのガラスビーズを用いて分散微細  
化操作を30分間施して、染料前駆体の平均粒径を表1に記  
載の値に調整した。

#### [0046] 顔色剤分散液の調製

成分  
量(重量部)  
2, 2-ビス(p-ヒドロキシフェニル)  
10

プロパン

p-ベンジルビフェニル  
10

ポリビニルアルコール10%液  
10

(重合度1000、鹸化度90%)

オレフィンY (商標)  
0.05

component  
weight) quantitative (parts by  
weight)

3- (N-ethyl-N-isoamyl amino -

20

6-methyl-7-anilino fluoran

Poly vinyl alcohol 10 % liquid

10

(degree of polymerization 10 00 and degree of saponification 90 %)

The Olefin Y (in the trademark and general formula (1) the  
0.05

$R_1, R_2 = CH_3, R_3, R_4 = OH$

compound and Nisshin Chemical industry Ltd. make

Water 70

The above-mentioned composition is loaded in the vertical type  
sand mill (Igarashi Kikai production supplied sand grinder), To  
this the 3 0-minute it administered the dispersing and  
communion operation making use of the glass beads of the  
diameter 1.2 mm as the dispersing medium, continued to that,  
loaded the above-mentioned composition in the horizontal type  
sand mill (Igarashi Kikai production supplied ultra bis mill), to  
this the 3 0-minute it administered the dispersing and  
communion operation making use of the glass beads of the  
diameter 0.6 mm as the dispersing medium, it adjusted the  
average particle diameter of the dye precursor the value which  
is stated in the Table 1.

#### [0046] (ii). Manufacturing the developer dispersion liquid

component  
weight) quantitative (parts by  
weight)

2,2-bis (p-hydroxyphenyl)

10

Propane

P-benzyl biphenyl

10

Poly vinyl alcohol 10 % liquid

10

(Degree of polymerization 10 00 and degree of saponification 90 %)

Olefin Y ( trademark )

0.05

水

70

上記組成物を、前記染料前駆体分散物の調製方法と同じ方法により分散し、顔色剤の平均粒径を表1に記載の値に調整した。

【0047】 感熱記録層塗布液の調製に染料前駆体分散液40部、および顔色剤分散液 180部に、炭酸カルシウム40部、30%パラフィン分散液20部、10%ポリビニルアルコール水溶液 180部を混合し、攪拌して塗布液を調製した。

【0048】 (ロ) 感熱記録層の形成前記塗布液を50 g/m<sup>2</sup>の原紙の片面上に、乾燥後の塗布量が7.5 g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、乾燥して感熱発色層を形成し、その後これにカレンダー処理を施して感熱記録層を製造した。カレンダー処理前後での白度値の変化をブルーフィルターを用いてハンター白度計で測定をした。

【0049】 染料前駆体分散液および顔色剤分散液中の分散粒子の粒径の測定には、大塚電子社製LPA-3000/3100を用いた。又記録感度は日本電気(株)製高速フアクシミリ：ネファックス6で画像電子学会の標準シート No. 2を用いて印字し、その際の発色濃度をマクベス濃度計RD-914で測定し、感熱記録層の記録感を代表する値とした。これらテストの結果を表1に示す。

【0050】 実施例2実施例1と同じ操作を行なった。但し、染料前駆体分散液、および顔色剤分散液を調製するに当たって、オルフィンYを添加するかわりに、アセチレノールELを用いた。

【0051】 アセチレノールEL(商標)は一般式(1)において、R<sub>1</sub>, R<sub>6</sub>=OH、R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>=OH、R<sub>3</sub>=(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH、R<sub>4</sub>=(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>OH、n=1~3、m=1~3、但し、n+m=4の化合物(川研ファインケミカル(株)製)である。

【0052】 粒子の平均粒径およびテスト結果を表1に示す。

【0053】 実施例3実施例1と同じ操作を行なった。但し分散操作に用いたオルフィンYの代りに、アセチレノールEHを用いた。アセチレノールEH(商標)は一般式(

Water

70

The above-mentioned composition, it dispersed due to the same method, as the preparation method of the aforementioned dye precursor dispersion the it adjusted the average particle diameter of the developer value which is stated in the Table 1.

[0047] (iii) It mixed the calcium carbonate 40 part, the 30 % paraffin-dispersed liquid 20 part and the 10 % poly vinyl alcohol aqueous solution 180 section to the manufacturing above-mentioned dye precursor dispersion liquid 40 part, and the developer dispersion liquid 160 part of the heat sensitive recording layer paint solution, agitated and manufactured the paint solution.

[0048] (b) The formation aforementioned paint solution of the heat sensitive recording layer is done in order to become the 7.5 g/m<sup>2</sup> on the one surface of the raw paper of the 50g/m<sup>2</sup>, for the coating amount after drying, the coating, drying, it forms the heat sensitive coloration layer. After administering the calendaring to this, it produced the heat sensitive recording paper. It measured with the calendaring before and after with the Hunter whiteness meter change of the degree of whiteness making use of the blue filter.

[0049] The Otsuka Denshi supplied LPA-3000/3100 was used to measurement of the particle diameter of the dispersed particle in the dye precursor dispersion liquid and the developer dispersion liquid. In addition the printing it did the recording sensitivity with the Japan electricity Ltd. make high speed facsimile : Nefax 6 making use of the standard chart No.2 of the Gazo Denshi Gakkai, at that case it measured the coloration concentration with the MacBeth densitometer RD-914, it made the value which represents the recording sensitivity of the heat sensitive recording paper. The result of these test is shown in the Table 1.

[0050] It operated similarly as the Working Example 2 Working Example 1. However, when the dye precursor dispersion liquid, and the developer dispersion liquid are manufactured, the Acetylenol EL was used for the change which adds the Olefin Y.

[0051] As for the Acetylenol EL (trademark) in the general formula (1), the R<sub>1</sub>, R<sub>6</sub>=CH<sub>3</sub>, the R<sub>2</sub>, R<sub>5</sub>=C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> and the R<sub>3</sub>=(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>n</sub>OH, the R<sub>4</sub>=(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>m</sub>OH, the n=1 to 3 and the m=1 to 3, however, it is a compound (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make) of the n+m=4.

[0052] The average particle diameter and the test result of the particle are shown in the Table 1.

[0053] It operated similarly as the Working Example 3 Working Example 1. However the Acetylenol EH was used in place of the olefin Y which is used for the dispersion operation. As for the

1)において、 $R_1$ 、 $R_6=CH_3$ 、 $R_2$ 、 $R_5=C_4H_9$ 、 $R_3=(OC_2H_4)_nOH$ 、 $R_4=(OC_2H_4)_mOH$ 、 $n=1\sim 9$ 、 $m=1\sim 9$ 、但し、 $n+m=10$ の化合物(川研ファインケミカル(株)製)である。

[0054] 粒子の平均粒径およびテスト結果を表1に示す。

[0055] 比較例1 実施例1と同じ操作を行なった。但し、染料前駆体分散液、および顔色剤分散液を調製するに当たってオルフィンYを添加しなかった。粒子の平均粒径およびテスト結果を表1に示す。

#### [0056] 比較例2

実施例1と同じ操作を行なった。但し、染料前駆体分散液、および顔色剤分散液を調製するに当たって使用したポリビニルアルコールの重合度は300であった。

[0057] 粒子の平均粒径およびテスト結果を表1に示す。

[0058] 比較例3 実施例1と同じ操作を行なった。但し、染料前駆体分散液、および顔色剤分散液を調製するに当たり、前記重合度1000のポリビニルアルコールを使用しなかった。

[0059] 粒子の平均粒径およびテスト結果を表1に示す。

#### [0060]

[表1]

		平均粒径 (μm)		一般式 (1)の アセチレン 性化合物の有無	ポリビニル アルコール		分散液の粘度 <sup>(*)</sup> (CPS)		感度	白 色 度	
		染料 前駆体	顔色剤		重合度	純化度 (%)	染料 前駆体	顔色剤		スーパー カレンダー 処理前	スーパー カレンダー 処理後
実 施 例	1	0.45	0.48	有り	1000	90	310	250	1.35	84	82
	2	0.50	0.55	有り	1000	90	380	230	1.30	83	81
	3	0.49	0.54	有り	1000	90	360	290	1.34	83	82
比 較 例	1	0.93	1.02	無し	1000	90	820	600	1.15	79	77
	2	0.50	0.51	有り	300	—	250	190	1.32	83	76
	3	0.77	0.82	有り	無し	—	700	950	1.20	78	72

(注\*) ……固形分濃度50重量%のときの粘度)

#### [0061]

Acetylenol EH (trademark) in the general formula (1), the  $R_1$ ,  $R_6=CH_3$ , the  $R_2$ ,  $R_5=C_4H_9$  and the  $R_3=(OC_2H_4)_nOH$ , the  $R_4=(OC_2H_4)_mOH$ , the  $n=1$  to 9 and the  $m=1$  to 9, however, it is a compound (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make) of the  $n+m=10$ .

[0054] The average particle diameter and the test result of the particle are shown in the Table 1.

[0055] It operated similarly as the Comparative Example 1 Working Example 1. However, when the dye precursor dispersion liquid, and the developer dispersion liquid are manufactured, the Olefin Y was not added. The average particle diameter and the test result of the particle are shown in the Table 1.

#### [0056] Comparative Example 2

It operated similarly as the Working Example 1. However, when the dye precursor dispersion liquid, and the developer dispersion liquid are manufactured, the degree of polymerization of the poly vinyl alcohol which is used was the 300.

[0057] The average particle diameter and the test result of the particle are shown in the Table 1.

[0058] It operated similarly as the Comparative Example 3 Working Example 1. However, when the dye precursor dispersion liquid, and the developer dispersion liquid are manufactured, the poly vinyl alcohol of the aforementioned degree of polymerization 1000 was not used.

[0059] The average particle diameter and the test result of the particle are shown in the Table 1.

#### [0060]

[Table 1]

#### [0061]

【発明の効果】本発明方法によって、染料前駆体および隠色剤の平均粒径0.7  $\mu\text{m}$ 以下までの微粒子化を白色度の低下なしに達成することが可能となった。その結果、記録感度に優れ、かつ白色度の高い高品質の感熱記録材料を効率よく製造することができる。

[Effects of the Invention] With this invention method, it became possible to achieve the making fine particles to the average particle diameter 0.7  $\mu\text{m}$  or less of the dye precursor and the developer, to the decrease none of the degree of whiteness. The result, it is superior in the recording sensitivity, it is possible to produce the efficiency well heat sensitive recording material of the high quality where at the same time the degree of whiteness is high.